Prof John Marshall
As a token of thankfulness
from the Author

DAS PROPIOPHENON.

CHEMISCHE INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

THOMAS DYKES BARRY

AUS LONDON.

HALLE

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1874.

Herrn

Professor Dr. Carl Engler

Aus Dankbarkeit gewidmet

vom

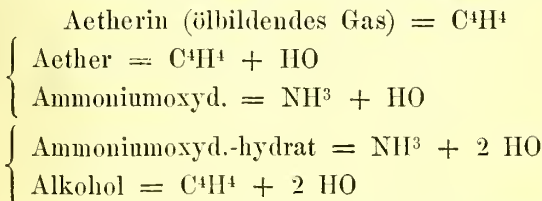
VERFASSER.

Vorwort.

Je nach den herrschenden Anschauungen, die ihrerseits bedingt sind durch die wechselnden Theorien und Hypothesen der chemischen Wissenschaft, werden die nämlichen Körper bezüglich ihrer chemischen Constitution verschieden aufgefasst.

Insbesondere in der organischen Chemie sind entsprechend der Entwickelung derselben, über die chemische Constitution der einfachsten Stoffe sehr verschiedene Ansichten aufgestellt worden.

Ich erinnere in dieser Beziehung zunächst an den Aether und den Alkohol, die der Aetherin-Theorie zufolge, nach welcher sie die Gruppe C^4H^4 oder $2C^2H^2$ enthalten, mit dem Ammoniack und seinen Salzen verglichen wurden.



Aetherin (ölbildendes Gas) $= C^4H^4$

$$\begin{cases} \text{Aether} = C^4H^4 + HO \\ \text{Ammoniumoxyd.} = NH^3 + HO \end{cases}$$

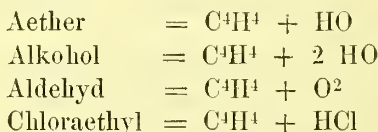
$$\begin{cases} \text{Ammoniumoxyd.-hydrat} = NH^3 + 2\ HO \\ \text{Alkohol} = C^4H^4 + 2\ HO \end{cases}$$

Die Theorie dankt ihren Ursprung der Wahrnehmung Gay Lussacs, nach welcher die Dampfdichte des Aethers gleich ist der Summe der Dampfdichten des Wassers und des ölbildenden Gases letzte doppelt genommen, die Dampfdichte des Alkohols gleich der Summe der Dampfdichten des Wassers und des ölbildenden Gases.

Nachdem Liebig und Wöhler im Jahre 1832 das Radical Benzoyl entdeckt hatten, wurde zunächst auch für den Alkohol ein hypothetisches Radical, das Aethyl C^4H^5 angenommen, und wurde der Alkohol seiner Constitution nach in Vergleich gebracht mit dem Kalihydrat. Sowie dieses letzte betrachtet wurde als das Hydrat des Oxydes des Kaliums, so wurde in ganz analoger Weise der Alkohol aufgefasst als das Hydrat des Oxyds des Aethyls. Letztes, ein den Metallen ähnlichen Complex von Atomen nannte man ein Radical, und die ganze Theorie die Radical-Theorie.

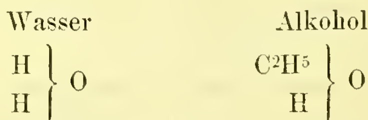
Nach der Laurent'schen Kern-Theorie werden die organischen Verbindungen betrachtet, theils als Kerne selbst, theils als Verbindungen dieser Kerne mit anderen Atomen oder Atomencomplexen die sich ausserhalb dieser Kerne angelagert haben. Die Kerne selbst werden aufgefasst als ein Complex von Atomen, welche mit besonderer Festigkeit an einander gebunden und in verwandten Gruppen organischer Stoffe gemeinsam enthalten sind.

So wurde der Alkohol, der Aether, und der Aldehyd etc. vom Stammkern „Vine“ (ölbildendes Gas) C^4H^4 abgeleitet.



Aether	=	$C^4H^4 + HO$
Alkohol	=	$C^4H^4 + 2\,HO$
Aldehyd	=	$C^4H^4 + O^2$
Chloraethyl	=	$C^4H^4 + HCl$

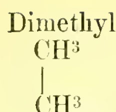
Nach der Verschmelzung der Radical- mit der Typen-Theorie, und von der neuen Typen-Theorie von Gerhardt und Williamson aus betrachtet, ist Alkohol ein Molecül Wasser, worin ein Atom Wasserstoff durch das Radical C^2H^5 (Aethyl) ersetzt ist:



Wasser	Alkohol
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C^2H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O$

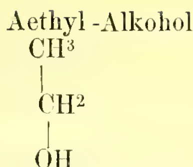
Nach der jetzigen Anschauung, wonach die Alkohole Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe sind, ist der Aethyl-Alkohol z. B. das Hydroxyl-derivat des Kohlenwasserstoffes Dimethyl:

Dimethyl



$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

Aethyl-Alkohol



$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ OH \end{array}$$

Ich erinnere ferner an die Essigsäure, die man nach der dualistischen Anschauungsweise als das Oxyd eines zusammengesetzten Radicals C^4H^3 betrachtete, welches Radical, der vom Sauerstoff befreite Rest der Essigsäure, war. Nach der Wasserstoffsäure-Theorie welche dadurch entstand, dass man sich verleiten liess durch die Analogie zwischen den sogenannten sauerstoffhaltigen Salzen und den Haloid Salzen, welche letzte man als den ersteren ähnlich constituirt dachte, nahm man an, dass in der Essigsäure das Radical $C^4H^3O^4$ (Acetyl) sich so zu dem Wasserstoff verhielt wie das Chlor in der Salzsäure, und schrieb die Essigsäure



$$H(C^4H^3O^4)$$

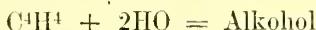
Der Kern-Theorie nach, enthielt die Essigsäure den Stammkern „Vine", und wurde in eine Classe mit dem Alkohol, Aether, etc. zusammengebracht, z. B.



$$C^4H^4 + O^4 = \text{Essigsäure}$$



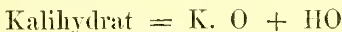
$$C^4H^4 + HO = \text{Aether}$$



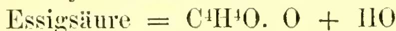
$$C^4H^4 + 2HO = \text{Alkohol}$$

Nach den zwei verschiedenen, der Radical-Theorie angehörigen Auffassungsweisen, welche sich aber darin unterscheiden, dass die eine, sauerstoffhaltige Radicale annahm, während die andere die Existenz solcher Radicale verneinte, wurde die Essigsäure wiederum verschieden betrachtet.

Nach der einen Ansicht erschien die Essigsäure vergleichbar dem Kalihydrat, sie war das Oxyhydrat des Radicals $C^4H^3O^2$, z. B.



$$\text{Kalihydrat} = K.\ O + HO$$

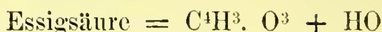


$$\text{Essigsäure} = C^4H^3O.\ O + HO$$

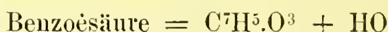
Die andere Ansicht nahm Sauerstofffreie Radicale an, deren höhere, sauerstoffreichere Oxyde in Verbindung mit Wasser die Säuren bildeten: die Essigsäure wurde, wie die Benzoësäure mit der Schwefelsäure verglichen.



Schwefelsäure $= S.\,O^3 + HO$

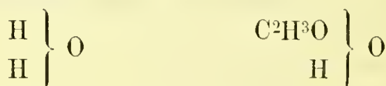


Essigsäure $= C^4H^3.\,O^3 + HO$



Benzoësäure $= C^7H^5.O^3 + HO$

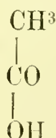
Nach der Gerhardt und Williamsonschen Typen-Theorie ist Essigsäure ein Molecül Wasser, worin ein Atom Wasserstoff durch das Radical Acetyl (C^2H^3O) ersetzt ist:



$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Schliesslich, nach der jetzigen Structur-Theorie, ist die Essigsäure aufzufassen als ein organisches Molecül, an dessen Kern Carbonyl (CO), die beiden Complexe CH^3 und OH, angelagert sind:

Essigsäure



$$\begin{matrix} CH^3 \\ | \\ CO \\ | \\ OH \end{matrix}$$

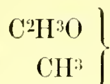
Ausser den angeführten Metamorphosen. haben die chemischen Formeln des Alkohols, der Essigsäure, und überhaupt der organischen Verbindungen. noch viele Veränderungen erlitten, die hier nicht berührt werden können. Die angeführten Beispiele werden jedoch genügen die Vergänglichkeit unserer chemischen Theorien darzustellen.

Constitution der Ketone.

Die Ansichten über die chemische Constitution der Ketone sind zu verschiedenen Zeiten verschieden gewesen, und auch jetzt noch, lassen sie sich, von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet bezüglich ihrer Constitution verschieden definiren.

Wenn man den Begriff Säure-Radical, so wie er sich aus der Typen-Theorie ergiebt, festhält, so können die Ketone auf Grund ihrer Bildung aus Säure-Chlorid mit Metall-Alkohol-Radicalen als Verbindungen von Säure-Radicalen

mit Alkohol-Radicalen aufgefasst werden. Also z. B. das gewöhnliche Aceton, als Acetyl-Methyl:



$$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$$

Für ganz dieselbe Auffassung spricht die neuerdings gefundene Synthese der Ketone durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kohlenwasserstoffe.

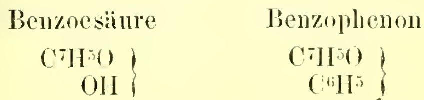
II. Geht man von der später noch zu erwähnenden Thatsache aus, dass die Ketone sich bilden durch Umsetzung der Natrium-Aldehyd-Verbindungen von Alkohol-Radicalen, so können sie angesehen werden als Aldehyde, in denen der Aldehyd-Wasserstoff durch ein Alkohol-Radical substituirt ist.



Aldehyd	Aceton
$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C^2H^3O \\ CH^3 \end{matrix}\right\}$

Sowohl die Entstehung der Ketone durch Destillation der Kalksalze fetter Säuren einerseits, als auch die Bildung von Aldehyden durch Destillation der fettsauren Kalksalze mit ameisensaurem Kalk andererseits, weist auf die nahen Beziehungen zwischen Ketonen und Aldehyden hin.

III. Geht man ferner aus von der Bildung des Benzophenons durch Einwirkung der Benzoesäure auf Benzol bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure, so kann man die Ketone betrachten als einbasische Säuren, deren Hydroxyl durch ein sogenanntes Alkohol-Radical vertreten ist. z. B.:

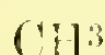


Benzoesäure	Benzophenon
$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ OH \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ C^6H^5 \end{matrix}\right\}$

IV. Die Bildung der Ketone durch Einwirkung von Metall-Kohlenwasserstoffen auf Carbonylchlorid (Phosgen) führt zu der jetzt allgemein adoptirten Anschauung über ihre Constitution, wonach dieselben als Verbindungen des zweiwerthigen Complexes Carbonyl mit zwei einwerthigen

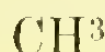
Kohlenwasserstoffresten aufzufassen sind, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

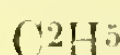
Dimethyl-Keton Diäthyl-Keton Dipropyl-Keton





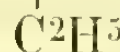


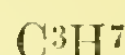






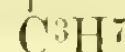






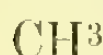






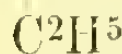
Es können dabei auch zwei Kohlenwasserstoffreste von verschiedener Zusammensetzung an Carbonyl gebunden sein,

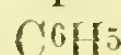
Methylaethyl-Keton Methyl-Phenyl-Keton (Acetophenon)

















und dabei kann sogar, wie aus letzterem Beispiel hervorgeht, der eine der beiden Kohlenwasserstoff-Complexe der fetten, der andere der aromatischen Reihe angehören.

Die zuletzt entwickelten Structurformeln der Ketone, wonach diese als Verbindungen des Complexes CO mit zwei Kohlenwasserstoffresten aufgefasst werden, sind hervorgegangen aus einer Vorstellung von der chemischen Constitution derselben, welche eine Reihe interessanter Derivate möglich erscheinen lässt. Von dem Aceton und dem Acetophenon sind schon verschiedene solche Derivate dargestellt — ich erinnere in dieser Beziehung nur an den Isopropyl-Alkohol, den secundären Aethyl-Benzol-Alkohol, die Pinnakone etc. — So stand denn zu erwarten, dass auch eine eingehende Untersuchung des Propiophenons nützliche Resultate liefern werde.

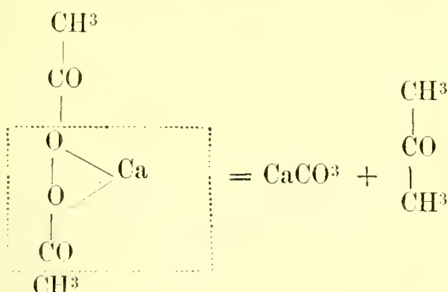
Darstellung des Propiophenons.

Bei der Wahl einer Methode zur Darstellung des Propiophenons habe ich die sämmtlichen bisher bekannten Bildungsweisen der Ketone in Betracht gezogen.

Das erste Keton, das Aceton, ist seit langer Zeit bekannt. Man hat dasselbe nach der Methode gewonnen,

nach der es auch jetzt noch dargestellt wird, durch trockene Destillation essigsaurer Salze, und fand später, dass auch die anderen fettsauren Salze bei trockener Destillation entsprechende Verbindungen bilden.

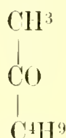
Der Process verläuft nach folgender Reaction:



Es treten ein Atom Kohlenstoff und drei Atome Sauerstoff aus zwei Molecülen des essigsauren Kalks mit dem Calcium-Atom zusammen als kohlensaures Calcium aus, die übrigen Atome vereinigen sich zu dem Keton.

Ferner hat Chancel*) im Jahre 1849 durch obige Synthese das erste aromatische Keton, das Benzophenon, dargestellt, indem er dem benzoesauren Kalk der trockenen Destillation unterwarf.

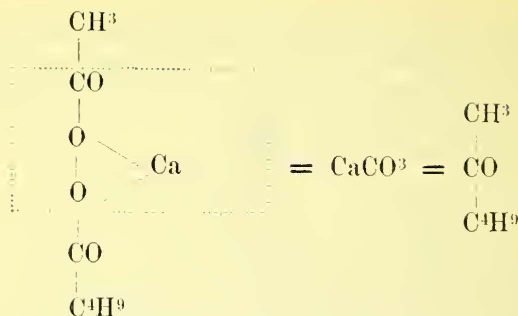
Später wurde von Williamson**) im Jahre 1852 das erste gemischte Keton dargestellt. Er unterwarf ein Gemisch von äquivalenten Gewichtsmengen essigsauren und valeriansauren Kalk der trockenen Destillation und erhielt das Butyl-Methyl-Keton:



Die Synthese ist ganz analog der zur Darstellung der einfachen Ketone, die oben erwähnt wurde:

---

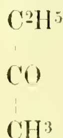
*) Ann. Chem. Pharm. LXXII. 279.
**) Ann. Chem. Pharm. LXXII. 86.



Im Jahre 1853 deutete Chiozza*) die Möglichkeit eines neuen Verfahrens an. Er meinte, man könnte die Ketone darstellen durch Einwirkung der Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf die Haloidverbindungen eines Säure-Radicals.

Friedel**) stellte im Jahre 1858 das Acetophenon $CH^3CO.C^6H^5$ durch trockene Destillation eines Gemisches von benzoesaurem und essigsaurem Kalk dar. Es war das erste Keton, das zugleich ein der Fettreihe und ein der aromatischen Reihe angehörendes Radical enthielt.

Freund***) stellte im Jahre 1861 nach der schon von Chiozza angedeuteten Synthese mehrere Ketone dar. Er liess die Zinkverbindungen verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die Chlorverbindungen einiger Säure-Radicale einwirken. Es tritt nach dieser Synthese das mit dem Säure-Radical verbundene Chlor an das mit dem Kohlenwasserstoff verbundene Zink zu Chlorzink zusammen und die Reste vereinigen sich, um das betreffende Keton zu bilden. So erhielt Freund das Methyl-Aethyl-Keton

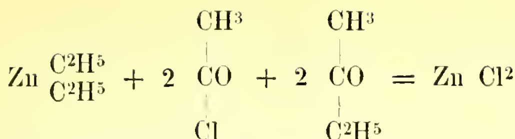


durch Einwirkung von Chloracetyl auf Zinkäthyl

*) Ann. Chem. Phar. LXXV. 233.

**) Compt. rend. XLV. 1013.

***) Ann. Chem. Phar. CXVIII. 1.

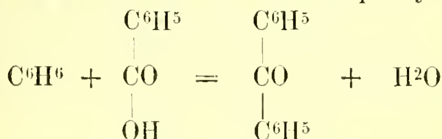


Auf ganz analoge Weise wurden von ihm auch das Aceton, das Propion und das Propiophenon dargestellt.

Olewinsky*) giebt eine Synthese der Ketone an, die darin besteht, dass man auf die Na-Verbindungen der Aldehyde die Haloidverbindungen von Alkohol-Radiealen einwirken lässt.

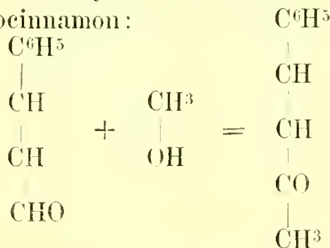
Merz und Kollarits**) entdeckten im Jahre 1872 noch eine weitere Synthese der Ketone, und zwar durch Einwirkung eines Kohlenwasserstoffes auf eine Säure in Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure.

Auf diese Weise stellten sie das Diphenyl-Keton dar:



Engler und Leist***) gaben im Jahre 1873 noch eine weitere synthetische Methode zur Darstellung der Ketone an. Durch die Einwirkung eines Aldehyds auf einen Alkohol in Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure tritt aus einem Molecül Alkohol und einem Molecül Aldehyd zusammen ein Molecül Wasser aus, und die Reste vereinigen sich zum betreffenden Keton.

Engler und Leist erhielten durch Einwirkung von Zimmtaldehyd auf Methylalcohol und wasserfreier Phosphorsäure das Acetocinnamon:



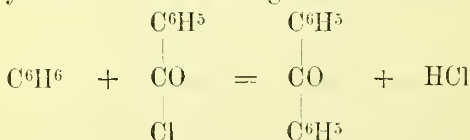
*) Buttlerow Lehrb. d. org. Chem. 433.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. V. 480.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 267.

Diese Synthese steht in naher Beziehung zu der von Merz und Kollarits angegebenen.

Schliesslich haben in allerneuester Zeit Grucarevic und Merz*) durch Einwirkung von Säurechloriden auf Kohlenwasserstoffe Ketone dargestellt. Diese Synthese reiht sich der vorher erwähnten Gewinnungsmethode der Ketone durch Einwirkung von Säuren auf Kohlenwasserstoffe direct an. So wie hier sich das Hydroxyl der Säure mit einem Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes unter Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure zu Wasser vereinigt, wobei sich die entstehenden Reste zu dem Keton zusammenlagern, so tritt bei der Ketonsynthese von Grucarevic und Merz das mit dem Säure-Radical verbundene Chlor unter gleichzeitiger Mitwirkung von Zink mit einem Wasserstoffatome des Kohlenwasserstoffes zu Salzsäure zusammen, und die Reste bilden das Keton. So haben die genannten Chemiker z. B. dargestellt, das Diphenyl-Keton durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzol bei Gegenwart von Zink

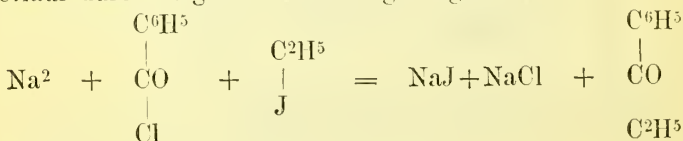


$$C^6H^6 + \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \end{array} = \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ C^6H^5 \end{array} + HCl$$

Auf ganz analoge Weise erhielten sie auch das α und β Naphthyl-Phenyl-Keton und das Cymyl-Phenyl-Keton.

Von der Benutzung des schon bekannten Verfahrens zur Darstellung des Propiophenons durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzoylchlorid habe ich von vornherein abstrahirt, weil mir diese Methode wegen der nothwendigen Anwendung von Zinkäthyl zu unbequem erschien.

Ich versuchte jedoch einen mit dieser Darstellungsweise verwandten Weg einzuschlagen, indem ich Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzoyl und Jodäthyl einwirken liess. Dabei war es möglich, dass eine Umsetzung erfolgte, deren Verlauf durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:



$$Na^2 + \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ Cl \end{array} + \begin{array}{c} C^2H^5 \\ | \\ J \end{array} = NaJ + NaCl + \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ CO \\ \\ C^2H^5 \end{array}$$

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 1238.

Die mit diesem Versuche erhaltenen Resultate waren jedoch nicht befriedigend, obgleich ich überzeugt bin, dass bei einigen Modificationen des Verfahrens das gewünschte Keton entstehen muss.

Bei Anwendung von Bromäthyl statt Jodäthyl bei der Einwirkung auf Chlorbenzoyl wurde ein Körper erhalten, der zwischen 190° und 230° siedet und in der Vorlage zu einer Krystallmasse erstarrt. Er wurde aus Benzol krystallisirt, eine Schmelzpunktbestimmung ergab 116°, während der Erstarrungspunkt bei 115° gefunden wurde.

Leider reichte das vorhandene Material nur für eine Analyse, welche das folgende Resultat ergab:

0,2466 Grm., über Kupferoxyd in einem Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,6028 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,1644 Grm. Kohlenstoff berechnen, 0,1830 Grm. Wasser, woraus sich 0,0203 Grm. Wasserstoff berechnen.

pCt.	gefunden
C	66,66
H	8,2.

Da aus den angestellten Versuchen zum mindesten folgt, dass diese Methoden keine practischen brauchbaren Resultate liefern, war ich vor die Nothwendigkeit der Wahl eines anderen Verfahrens gestellt. Von allen oben erwähnten Darstellungsweisen erschien mir die Destillation der betreffenden Kalksalze, in diesem Fall also der Propionsäure und Benzoesäure, noch die brauchbarste. Denn wenn auch die Darstellung der Propionsäure immerhin noch eine mühselige Operation ist, und obgleich das Verfahren zur Darstellung dieses Ketons noch nicht in Anwendung gebracht worden ist, so war doch aus der verhältnissmässig leichten Bildungsweise übriger Ketone nach diesem Verfahren zu schliessen, dass auch die trockene Destillation des propionsauren mit dem benzoesauren Kalk brauchbare Resultate liefern müsse.

Die zu den folgenden Versuchen verwandte Propionsäure habe ich mir selbst dargestellt, und zwar zwei verschiedene Male.

Ich will die beiden Darstellungen von einander trennen,

weil ich bei der zweiten die quantitative Beziehung der angewandten und erhaltenen Producte berücksichtigen werde, die ich bei der ersten vernachlässigt, bei der letzten aber festgestellt habe.

Das allgemeine Verfahren in beiden Fällen war von Cyankalium und äthylschwefelsaurem Kali ausgehend, die vorher in gleichen Gewichtstheilen innig mit einander gemischten Salze einer trockenen Destillation zu unterwerfen. Das erhaltene rohe Cyanäthyl, welches, nach seinen allgemeinen physikalischen Eigenschaften zu urtheilen, etwas Isocyanäthyl enthielt, wurde zur vollständigen Umwandlung derselben in das isomere Cyanäthyl (Propionitril) längere Zeit am aufwärtsstehenden Kühler gekocht. Es geschah dies aus dem Grunde, weil anzunehmen ist, dass nur das Propionitril, nicht aber das Isocyanäthyl in Propionsäure übergeht, indem sowohl Hofmann*) als auch Gautier**) nachgewiesen haben, dass die Isonitrile der Alkoholradicale beim Kochen mit Kali in Ameisensäure und das betreffende Amin des Alkoholradicals zerfallen jedenfalls nicht wie die eigentlichen Nitrile neben Ammoniak die Säure mit gleich viel Kohlenstoff liefern.

Das Cyanäthyl wird zunächst mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali gemischt und in kleinen Portionen (ca. $1/2$ Liter auf einmal) am aufwärtsstehenden Kühler gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, hierauf der Alkohol über dem Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende propionsaure Kali und Aetzkali mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure gemischt und die dadurch freigesetzte Propionsäure abdestillirt.

Linnemann***) empfiehlt eine Methode, welche die allgemeine Operation des Kochens mit Kali ersetzen soll, indem nach seiner Angabe es besser sei, das Cyanäthyl gleich mit verdünnter Schwefelsäure zu behandeln. Die Versuche, welche ich mit einigen Portionen Cyanäthyl mit diesem Linnemannschen Verfahren anstellte, ergaben mir

---

*) Berl. Acad. Bericht 1867 S. 650.
**) Chem. Centr.-Blatt 1868 S. 193.
***) Ann. chem. Phar. CXLVIII. 251.

aber so unbefriedigende Resultate, dass ich wieder zu der alten Methode des Kochens mit Alkali, als der vortheilhaftesten, zurückkehrte.

Da ich nicht nur die Propionsäure, sondern auch das Propiophenon zwei verschiedene Male dargestellt habe, und da die erste dargestellte Propinsäure zum ersten Versuche zur Darstellung des Propiophenons verwendet wurde, werde ich zunächst die weitere Behandlung der Propionsäure die zu der ersten Darstellung des Propiophenons diente, beschreiben.

In beiden Fällen wurde die wässerige Lösung der Proprionsäure mit Kalk gesättigt, aber bei der ersten Darstellung des Propriophenons statt des benzoesauren Kalkes vorher mit dem propionsaurem Kalk zusammen aufzulösen, wurden die beiden Salze in trockenem Zustande in molecularen Verhältnissen bloss zusammen in einer Reibschaale gemischt.

Die Mischung der benzoesauren und propionsauren Kalksalze wurde in Glasretorten einer trockenen Destillation unterworfen und lieferte zwei Schichten, eine wässerige und eine ölige, welche beide mittelst eines Scheidetrichters getrennt wurden. Durch Schütteln und längeres Stehen über Chlorcalcium wurde die ölige Flüssigkeit vom Wasser befreit und einer wiederholten Fractionirung unterworfen, und zwar erhielt ich dabei:

1. Rectification

Producte	bis	190^0	überdestillirend,
„	von	190^0—250^0	„
„	„	250^0—x	„

2. Rectification.

Producte	von	190^0—202^0	überdestillirend,
„	„	202^0—210^0	„
„	um etwa	210^0	„
„	„ „	210^0—212^0	„
„	von	212^0—220^0	„
„	„	220^0—x	„

Es gab dieser erste Versuch zur Darstellung des Propiophenons nach obigem Verfahren jedoch nicht das erwar-

tete Resultat, da kein Product mit einem ganz constanten Siedepunkt erhalten wurde. Die annäherndsten reinen Producte, respective die um etwa 210⁰ und etwa 210⁰ bis 212⁰ siedend, wurden analysirt und gaben folgende Resultate.

Von der 2. Rectification um etwa 210⁰ siedend:

1) 0,1245 Grm. in einem abgewogenen Glaskügelchen über Kupferoxyd und in einem Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:

   0,3513 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,0958 Grm. Kohlenstoff berechnen; 0,0810 Grm. Wasser, woraus sich 0,0090 Grm. Wasserstoff berechnen.

2) 0,0943 Grm. lieferten:

   0,2597 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,0708 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,0722 Grm. Wasser, woraus sich 0,0080 Grm. Wasserstoff berechnen.

Product um etwa 210⁰—212⁰ siedend.

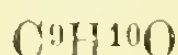
3) 0,2979 Grm. lieferten:

   0,8691 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,2370 Grm. Kohlensäure berechnen. 0,1916 Grm. Wasser, woraus sich 0,0212 Grm. Wasserstoff berechnen.

4) 0,3826 Grm. lieferten:

   1,1105 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,3028 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,2464 Grm. Wasser, woraus sich 0,0278 Grm. Wasserstoff berechnen.

Für die empirische Formel



$C^9H^{10}O$

pCt.	berechnet	gefunden I	II	III	IV
C	80,59	76,93	75,07	79,55	79,14
H	7,46	7,22	8,45	7,11	7,13

Dafür, dass dieser Körper noch nicht vollkommen rein war, spricht ausser den Analysen auch die Beobachtung, dass er mit rauchender Salpetersäure nicht das schöne krystallisirte Nitroproduct liefert, welches ich mit dem reinen Propiophenon später erhalten habe.

Zu der zweiten Darstellung der Propionsäure wurden verwendet 2 Kilo reines Cyankalium und 2 Kilo reines äthylschwefelsaures Kali. Das rohe Destillat betrug 505 Grm.

Dasselbe bestand aus ca. 34 Grm. kohlensaurem Ammoniak und 471 Grm. rohem Cyanäthyl. Um das Cyanäthyl in propionsaures Kali zu verwandeln, wurden 750 Grm. Kalihydrat genommen.

Die durch Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Propionsäure von dem entsprechenden Kalksalz berechnet, welches 390 Grm. betrug, ergiebt sich als 309 Grm.

Um das Propiophenon noch einmal darzustellen, wurden diesmal die benzoesauren und propionsauren Kalksalze in moleculären Verhältnissen nicht blos wie zuvor in trockenem Zustande zusammengemischt, sondern es wurden beide in kochendem Wasser aufgelöst und zusammen über offenem Feuer eingetrocknet. Um eine alkalische Reaction zu vermeiden, wobei in späterer Destillation Benzol gebildet werden könnte, wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure ein wenig angesauert.

Angewandte Mengen: benzoesaurer Kalk 591 Grm., propionsaurer Kalk 390 Grm.

Die Destillation wurde in eisernen Röhren ausgeführt. Das rohe ölige Destillat, von der wässerigen Schicht mittelst eines Scheidetrichters befreit, betrug 304 Grm.

Dasselbe ist eine dunkelgefärbte Flüssigkeit mit grünlichem Schein, nach den Blüthen gewisser Amentaceen riechend und das Licht stark brechend. Es wurde zunächst mit Chlorcalcium geschüttelt, durch längeres Stehen mit demselben getrocknet und einer wiederholten Fractionirung unterworfen. Die Resultate dieser Fractionirung waren:

1. Rectification.

Producte	bis	190°			überdestillirend
,,	von	190°	bis	250°	,,
,,	,,	250	,,	x	,,

2. Rectification.

Producte	von	190°	bis	202°	überdestillirend
,,	,,	202°	,,	210°	,,

3. Rectification.

Producte von 202⁰ bis 207⁰ überdestillirend
„ um 208⁰ „
„ von 208⁰ „ 211⁰ „
„ „ 210⁰ „ 211⁰ „
„ „ 210⁰ „ 212⁰ „

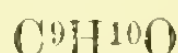
4. Rectification.

Product um 210⁰ siedend.

Die Analysen des um 210⁰ siedenden folgende Resultate:

1) 0,1593 Grm. in einem abgewogenen Glaskügelchen über Kupferoxyd in einem Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten:
   0,4711 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,1284 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1078 Grm. Wasser, woraus sich 0,0119 Grm. Wasserstoff berechnen.
2) 0,1923 Grm. lieferten:
   0,5684 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,15501 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1292 Grm. Wasser, woraus sich 0,01435 Grm. Wasserstoff berechnen.

Für die empirische Formel

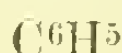

$C^9H^{10}O$

pCt.	berechnet	gefunden I	gefunden II
C	80,59	80,60	80,60
H	7,46	7,47	7,46

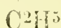
Dieser so erhaltene Körper war also vollkommen rein.

Eigenschaften des Propiophenons.

Das nach dem oben beschriebene Verfahren dargestellte Propiophenon hat die Structurformel:

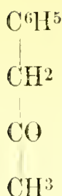

C^6H^5


CO


C^2H^5

Es ist dieses Keton demnach isomer mit dem von Radziozewsky*) dargestellten Methyl-Benzyl-Keton (Phenylaceton)

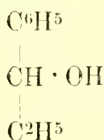
*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. III. 197.



Das reine Propiophenon ist eine fast farblose, nur schwach gelblich gefärbte, das Licht stark brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Es färbt sich mit der Zeit dunkler gelb.

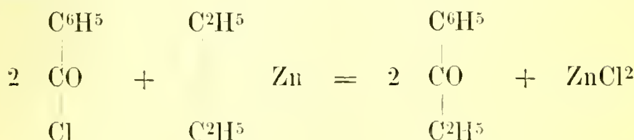
Durch Oxydation geht es in Benzoesäure und Essigsäure über.

Es ist in Wasser kaum löslich, leicht und in jedem Verhältnisse dagegen in Alkohol und in Aether. Wie alle wirkliche Ketone geht das Propiophenon durch Reductionsmittel unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in einen secundären Alkohol über, und zwar in den secundären Propyl-Benzol-Alkohol



welcher weiter unten beschrieben werden soll.

Das Propiophenon war eines der ersten Ketone, das durch die Einwirkung der Metallverbindungen eines Alkoholradicals auf das Chlorid eines Säureradicals dargestellt wurde, und zwar von Freund*) durch die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Zinkäthyl, wie schon oben erwähnt worden ist



Freund hat jedoch den Körper nicht rein erhalten. wie sowohl seine Analysen, wie auch der von ihm angegebene Siedepunkt, 117°, zeigen. Er hatte sehr wenig Substanz zur Verfügung und musste sich mit der blossen An-

*) Ann. chem. Phar. CXVIII. 1.

gabe begnügen, dass unter diesen Umständen Benzoyläthyl gebildet wird.

Kalle*) aber stellte auf demselben Wege wie Freund das Benzoyläthyl in reinem Zustande dar. Er fand den richtigen Siedepunkt 210° für den Körper, und zeigte auch richtig, dass er mit saurem schwefligsauren Natron keine Verbindung eingeht.

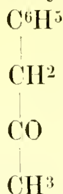
Was diese letztere Reaction betrifft, so scheint die Annahme richtig zu sein, dass nur diejenigen Ketone, in deren Molecül Methyl direct an CO gebunden ist, fähig sind, sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen zu vereinigen, da auch nur diejenigen aus der Fettreihe bekannten Ketone, welche Methyl in der angegebenen Weise enthalten, wie Aceton, Aethyl-Methyl-Keton etc., Verbindungen damit eingehen. Es soll jedoch nicht gesagt sein, dass jedes Keton, welches das Methyl direct an Carbonyl gebunden enthält, mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingehe, denn es ist z. B. für das Acetophenon $C^6H^5 \cdot CO \cdot CH^3$ nachgewiesen,**) dass es jene Verbindung nicht bildet. Es muss also hier der Einfluss der direct an Carbonyl gebundenen Benzolreste (Phenyl) die Entstehung der Verbindung verhindern, und wir kennen in der That bis jetzt noch kein Keton, dessen Carbonyl direct an dem Benzolring hängt und das mit sauren schwefligsauren Alkalien sich vereinigt. Alle bislang bekannten aromatischen Ketone, die sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden, enthalten den aromatischen Kern nur indirect an Carbonyl gebunden, wie z. B. das Methyl-Keton der Zimmtsäure:



*) Ann. chem. Pharm. CXIX. 165.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 258.

welches darnach als Methyl-Keton der Phenylacrylsäure aufzufassen ist, oder das Benzyl-Methyl-Keton



welches von demselben Gesichtspunkte aus nichts als das Methyl-Keton der Phenyl-Essigsäure, respective das phenylirte gewöhnliche Aceton ist.

Zieht man allerdings das Bittermandelöl in den Kreis dieser Betrachtungen, so ist zu constatiren, dass dieses, obgleich sein Carbonyl direct an Phenyl gebunden ist, sich doch mit sauren schwefligsauren Alkalien zu einer gut krystallisirten Verbindung vereinigt. Doch das Bittermandelöl ist eben ein Aldehyd und kein Keton.

Der Siedepunkt des Propiophenons, welches in einem für Siedepunktsbestimmungen gebräuchlichen Kölbchen und mittelst eines Normal-Thermometers bestimmt wurde, liegt bei 210⁰.

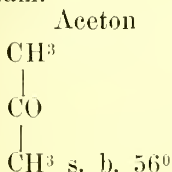
In dieser Ketonreihe siedet das

Acetophenon bei 199⁰,
Propiophenon bei 210⁰,
Butyrophenon bei 220⁰—222⁰.

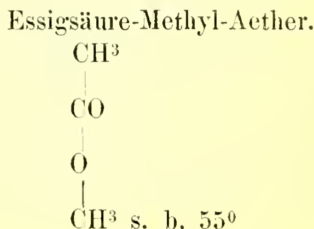
Es findet hiernach auch in dieser Reihe ein regelmässiges Steigen der Siedepunkte, und zwar um ca. 11⁰ für jedes höhere Homolog statt.

Bei dieser Gelegenheit, mache ich auf die auffallende Uebereinstimmung der Siedepunkte zwischen den Ketonen und den damit in naher Beziehung stehenden Säure-Aethern aufmerksam.

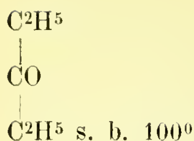
Aceton



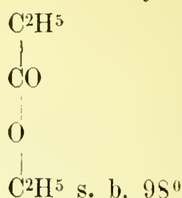
Essigsäure-Methyl-Aether.



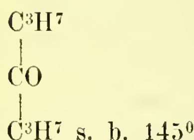
Propion



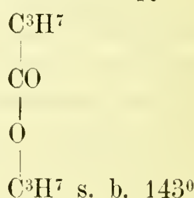
Propionsäure-Aethyl-Aether.



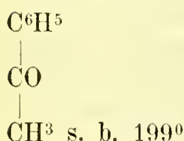
Butyron



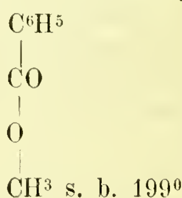
Buttersäure-Propyl-Aether



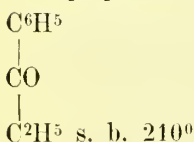
Acetophenon



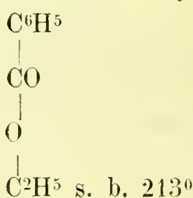
Benzoesäure-Methyl-Aether



Propiophenon

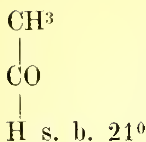


Benzoesäure-Aethyl-Aether

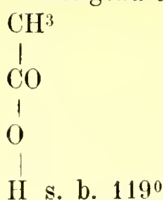


Ferner mache ich darauf aufmerksam, dass beim Eintreten eines Atoms Sauerstoff in organische Moleeüle beinahe immer eine bedeutende Siedepunktserhöhung stattfindet. Es geht dies deutlich aus der folgenden Zusammenstellung hervor, welche eine Nebeneinanderstellung der Siedepunkte der Aldehyde und der durch Eintritt eines Atoms Sauerstoff entstandenen Säuren enthält:

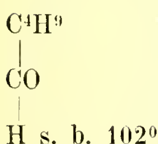
Acet. Aldehyd



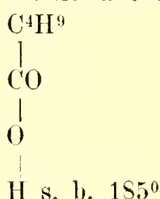
Essigsäure



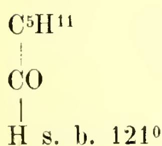
Valeral-Aldehyd



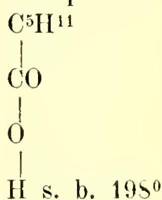
Valeriansäure



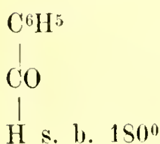
Capron-Aldehyd



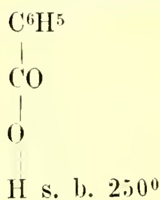
Capronsäure



Bittermandelöl

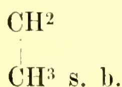


Benzoesäure

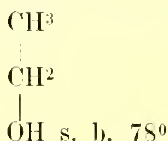


Dasselbe Resultat ergiebt sich bei Vergleichung der Siedepunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit den Alkoholen:

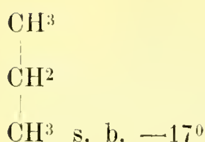
Dimethyl



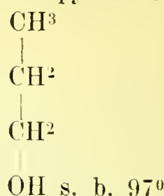
Gew. Alkohol



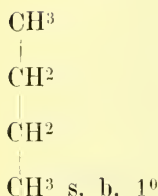
Aethyl-Methyl



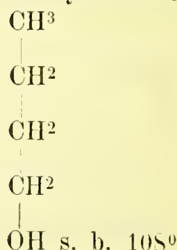
Propyl-Alkohol



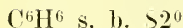
Diäthyl



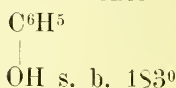
Butyl-Alkohol



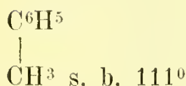
Benzol



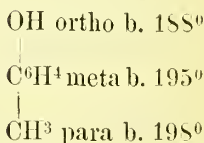
Phenol



Toluol

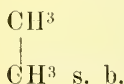


Krésole

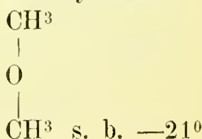


Gehen wir weiter und vergleichen die Siedepunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit denjenigen der daraus durch Sauerstoffeintritt entstandenen Aether, so finden wir wieder dasselbe, d. h. eine Erhöhung des Siedepunktes durch Sauerstoffeintritt, wenn auch nicht in demselben Maasse:

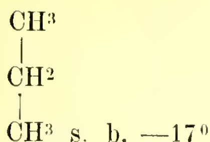
Dimethyl



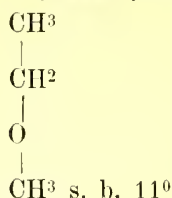
Methyl-Aether



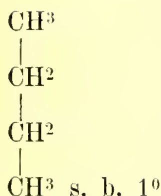
Aethyl-Methyl



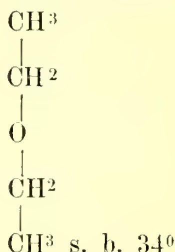
Aethyi-Methyl-Aether



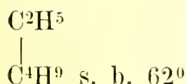
Diäthyl



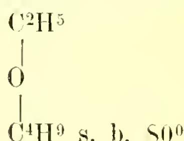
Gew. Aether



Aethyl-Tetryl



Aethyl-Tetryl-Aether

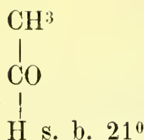


Auf eine grosse Zahl anderer Reihen lassen sich derartige Siedepunktserhöhungen durch Sauerstoffeintritt nachweisen. Ich erinnere nur noch an die Siedepunktsdifferenz zwischen Propionsäure-Aethyläther (100°) und Milchsäure-Aethyläther (156°), ferner zwischen Benzoesäure-Aethyläther (213°) und den drei isomeren Oxybenzoesäure-Aethyläthern (Salicylsäure-Aethyläther (221°), Oxybenzoesäure-Aethyläther (282°) Paraoxybenzoesäure-Aethyläther (297°) etc. etc.)

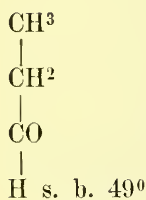
Sehr wenig Regelmässigkeit zeigt sich dagegen zwischen den Siedepunkten der Aldehyde und der daraus durch Zwischentreten eines Sauerstoffatoms entstehenden Ameisensäure-Aether.

Aldehyde:

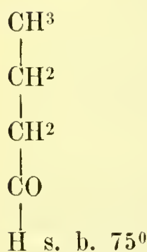
Essig



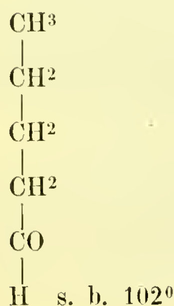
Propions.



Butters.

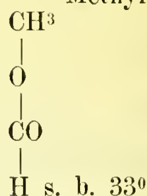


Valerians.

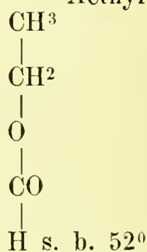


Ameisens.-Aether:

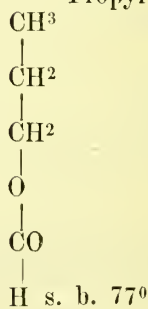
Methyl



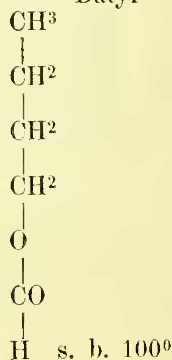
Aethyl



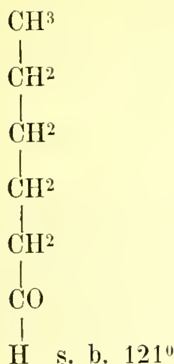
Propyl



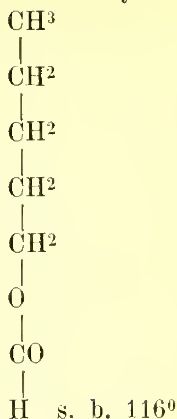
Butyl



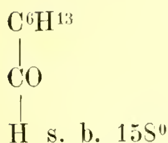
Caprons.



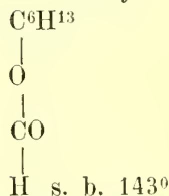
Amyl



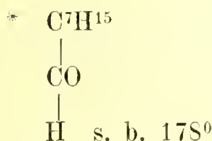
Oenanthyls.



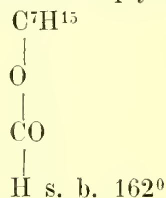
Hexyl



Capryl-Aldehyd.



Ameisens. Heptyläther



Aus den hier gegebenen Zusammenstellungen scheint der oben von mir angeführte Satz bewiesen zu sein, dass bei Eintritt eines Atoms Sauerstoff in ein organisches Molecül im Allgemeinen eine Siedepunktserhöhung stattfindet. Eine Ausnahme von dieser Regel machen diejenigen Stoffe, welche entstanden sind durch Eintritt eines Atoms Sauerstoff zwischen die Gruppe CO und eine C Atoms eines or-

---

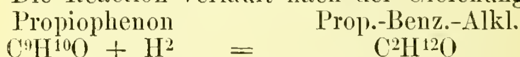
*) Die Unregelmässigkeiten der angeführten Siedepunkte werden wohl auf nicht hinreichend genaue Siedepunktsbestimmungen zurückzuführen sein.

ganischen Molecüls, wie dies aus dem Vergleich der Siedepunkte der Ketone und den entsprechenden Säure-Aethern, sowie der Aldehyde mit den entsprechenden Ameisensäure-Aethern hervorgeht. Aber auch in der letzteren Reihe findet zwischen den beiden ersten Gliedern eine Siedepunktserhöhung statt.

Das specifische Gewicht des Propiophenons beträgt 1,01 bei 22,5⁰ Celsius.

Secundärer Propyl-Benzol-Alkohol.

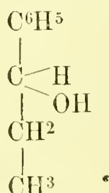
Dieser Alkohol wird, wie schon oben erwähnt, gebildet durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Propiophenon, wobei unter Lösung von einer Sauerstoffaffinität sich zwei Atome Wasserstoff an das Molecül anlagern. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



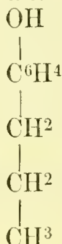
Propiophenon — Prop.-Benz.-Alkl.

$C^9H^{10}O + H^2 = C^2H^{12}O$

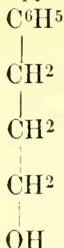
und es kommt demnach dem entstandenen Alkohol folgende Constitutionsformel zu:



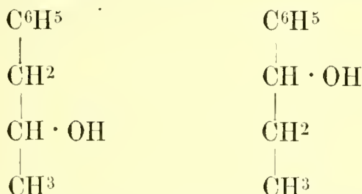
Dieser Alkohol ist bis jetzt noch ohne Isomerie, obgleich nicht weniger als sechs Monohydroxyl-Derivate nur allein von dem Propyl-Benzol (Cumol) abgeleitet werden können, welchen sämmtlich dieselbe empirische Formel der oben genannten Alkohole zukommt. No. I. II. III. sind die drei Phenole, bei welchen das Hydroxyl an der Stellung 1,2 oder 1,3, oder endlich 1,4 gegenüber dem Propyl steht, von der allgemeinen Formel



No. IV. ist der normale Propyl-Benzol-Alkohol:



No. V und VI sind die beiden Propyl-Benzol-Alkohole, deren Constitution durch die beiden folgenden Structurformeln ausgedrückt wird:



Keiner dieser Alkohole war bisher bekannt. Die letzte Formel gehört dem von mir entdeckten Alkohol an.

Zur Darstellung dieses secundären Propyl-Benzol-Alkohols wird ca. 1 Thl. Propiophenon in 10 Thln. Alkohol gelöst und dann so viel Wasser zugesetzt, bis die Lösung sich zu trüben anfängt, dann wird wieder Alkohol zugegeben, bis dieselbe von Neuem klar wird. Stückchen von Natrium-Amalgam (5 % Natrium enthaltend) wurden in die Lösung eingetragen, welche sich am besten in einem Glaskölbchen befindet, das oben mit einem Glastrichter zugesperrt sein kann. Wenn alles Natrium mit mit der Zeit aufgelöst war, wurden Stückchen von Amalgam zugesetzt, bis ein Punkt erreicht wurde, bei welchem die Flüssigkeit zu reich an Natriumhydrat war um mehr Na-Amalgam zersetzen zu können.

Es wurde nun zunächst die Mischung in eine Porzellanschaale abgegossen, über dem Wasserbade erwärmt, um den Haupttheil der Alkohole zu verjagen, was aber nicht zu weit getrieben werden darf, weil man riskirt, sowohl unzersetztes Keton, wie den aromatischen Alkohol zu verlieren.

Nach Abkühlung der Mischung wurde verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, um das Natronhydrat in schwefelsaures Salz zu verwandeln, das Product wurde dann nach vorherigem Erkalten mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung mittelst eines Scheidetrichters abgeschieden. Von dieser ätherischen Lösung wurde der Aether abgedampft, der Rest von Neuem in verdünntem Alkohol aufgelöst und mit Na-Amalgam behandelt, Alles gerade auf dieselbe Weise wie zuvor.

Nach dieser zweiten Behandlung mit Natrium-Amalgam kann man annehmen, dass alles Keton in den Alkohol verwandelt ist. Die Masse wurde wieder mit Aether abgeschieden und der Rest in verdünntem Alkohol aufgelöst, um eine Abscheidung von Krystallen des Pinakons zu erhalten.

Nach längerem Stehen aber schied sich gar nichts aus, und von der alkoholischen Flüssigkeit wurde der Alkohol abdestillirt und der noch Wasser enthaltende Rest mit Chlorcalcium vom Wasser befreit.

Die Flüssigkeit, von Chlorcalcium abgegossen, wurde dann den folgenden Rectificationen unterworfen:

1. Rectification

Producte von 208⁰ bis 210⁰ überdestillirend
„ „ 210⁰ „ 240⁰ „

2. Rectification

Producte bis 208⁰ überdestillirend
„ von 208⁰ bis 210⁰ „
„ „ 210⁰ „ 230⁰ „

3. Rectification

Producte um 212⁰ siedend.

Die Analysen der Producte um 212⁰ siedend gaben folgende Resultate:

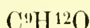
1) 0,1609 Grm., in einem abgewogenen Glaskügelchen über Kupferoxyd in einem Luft- und Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten

0,4684 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,12774 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1279 Grm. Wasser, woraus sich 0,01421 Grm. Wasserstoff berechnen.

2) 0,2018 Grm. lieferten

0,5833 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,15908 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1608 Grm. Wasser, woraus sich 0,01786 Grm. Wasserstoff berechnen.

Für die empirische Formel



$C^9H^{12}O$

pCt.	berechnet	gefunden I	II
C	79,41	79,39	78,83
H	8,82	8,83	8,85

Der secundäre Propyl-Benzol-Alkohol ist eine dickflüssige, fast farblose und nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Der Siedepunkt, welcher mittelst eines für Siedepunktbestimmungen gebräuchlichen Siedekölbchens und eines Normal-Thermometers bestimmt wurde, liegt bei 212°, also 2° höher als bei dem Propiophenon.

Sein specifisches Gewicht beträgt 0,99 bei 15° Celsius.

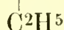
Der vom Rohproducte hinterbleibende Destillationsrückstand wird nach dem Erkalten halbfest und besteht im Wesentlichen wahrscheinlich aus dem Pinakon des Propiophenons, welches ich aber noch nicht in krystallisirter Form erhalten habe.

Nitropropiophenon.

a. Die krystallisirte Verbindung.







$C^6H^4NO^2$ — CO — C^2H^5

Bei der Einwirkung von rother rauchender Salpetersäure auf das Propiophenon bilden sich zwei Nitroproducte, ein sehr schön krystallisirter und ein flüssiger Körper.

Um das krystallisirte Nitropropiophenon darzustellen, wurden sehr kleine Portionen des Ketons (ca. 5 c. m. m.) in überschüssige rothe rauchende Salpetersäure (ca. 2 c. cm.) tropfenweise eingetragen. Dabei wurde für gute Abkühlung gesorgt, so dass durch die eintretende Reaction keine Temperaturerhöhung stattfinden konnte.

Das Reagensglas, worin die Mischung von Säure und Keton sich befindet, wurde nach dem Zusetzen des letzten Tröpfchens das Keton in ein Gefäss mit kaltem Wasser gestellt und der Inhalt desselben schon nach fünf Minuten in kaltes Wasser gegossen. Es entsteht sofort ein Niederschlag, der nach dem Erkalten zu den büschelförmig vereinigten Krystallen des Mononitropropiophenons erstarrt.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass gerade das von mir näher beschriebene Propiophenon mit auffallender Leichtigkeit das feste krystallisirte Mononitroderivat bildet, im Gegensatz zu dem von Emmerling und Engler beschriebenen Nitroderivat des Acetophenons, sowie dem Product der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Butyrophenon.

Das Nitropropiophenon wurde auf einen Filter gebracht und mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in absolutem Alkohol aufgelöst, aus dieser Lösung durch Verdunsten an der Luft wieder ausgeschieden, wobei er in Form von prismatischen Krystallen ausschiesst.

Die auf die beschriebene Weise dargestellten Krystalle, nach vorherigem Trocknen zur Analyse verwendet, gaben folgende Resultate:

1) 0,2102 Grm. in einem gewogenen Platinschiffchen über Kupferoxyd und in einem Luft- und Sauerstoffstrome, mit Vorlegung einer Kupferspirale verbrannt, lieferten 0,4673 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,12744 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,0932 Grm. Wasser, woraus sich 0,01035 Grm. Wasserstoff berechnen.

2) 0,2105 Grm. lieferten 0,4678 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,12758 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,0937 Grm. Wasser, woraus 0,01041 Wasserstoff berechnen.

3) 0,152 Grm. bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung auf 760 mm. Barometerstand und 0° Celsius berechnet, lieferten 10,1245 cc. Stickstoffgas, woraus sich 0,01267 Grm. Stickstoff berechnen.

Für die empirische Formel



$$C^9H^9NO^3$$

pCt. berechnet		gefunden		
		I	II	III
C	60,33	60,62	60,60	—
H	5,02	4,92	4,94	—
N	7,82	—	—	8,34

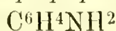
Das reine krystallisirte Mononitroprophenon ist in Aether, Alkohol und Benzol nur schwer, in Wasser kaum löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 100°, sein Erstarrungspunkt bei 95°.

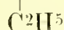
b. Syrupartiges Nitropropiophenon.

Beim Eintragen von kleinen Portionen des Propiophenons in schwach erwärmte rauchende Salpetersäure wurde ein etwas dunkelgefärbtes flüssiges Nitroproduct erhalten, nicht aber in genügender Menge, um eine Analyse davon zu ermöglichen. Dasselbe Product entsteht auch neben dem krystallisirten Nitropropiophenon bei der oben beschriebenen Darstellung des letztgenannten Körpers.

Amidopropiophenon.







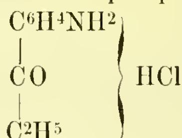
Dieses Derivat wurde erhalten durch die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf das krystallisirte Nitroproduct.

Krystallisirtes Nitropropiophenon wurde in absolutem Alkohol aufgelöst und portionsweise Zinnfolie und rauchende Salzsäure zugesetzt, bis weder durch weiteres Eintragen Wärme, noch nach Filtration eines kleinen Quantums der Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser zu dem Filtrat ein Niederschlag erzeugt wurde. Sobald dieser Punkt erreicht war, wurde die Flüssigkeit von dem überschüssigen Zinn sofort abgegossen. Ich befürchtete eine weitere Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf den gebildeten Amidokörper, wobei nach der von Hübner*) aufgefundenen Reaction unter Bildung von Ammoniak leicht wieder das Propiophenon hatte regenerirt werden können. Es wurde hierauf das Zinn durch Schwefelwasserstoff fortgeschafft und nach

*) Zeitschr. f. Chem. XI. Jahrg. 548.

Filtration vom Schwefelzinn die Flüssigkeit über einem Wasserbade abgedampft.

Das Salzsäure-Amidopropiphenon



scheidet sich beim Eindampfen der eben beschriebenen Flüssigkeit in nadelförmigen Krystallen ab. Durch Auflegen auf eine Thonplatte, welche unter einem Exsiccator, über Schwefelsäure und Stückchen von Natronhydrat sich befindet, habe ich die Krystalle von überschüssiger Salzsäure und vom Wasser befreit.

Von den auf diese Weise dargestellten Krystallen des Salzsäure-Amidopropiophenons wurde eine Chlor- und eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben:

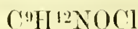
α) Chlorbestimmung: 0,2411 Grm. in Wasser aufgelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt lieferten

0,1846 Grm. Chlorsilber, woraus sich 0,04582 Grm. Chlor berechnen.

β) Stickstoffbestimmung: 0,2346 Grm. mit Natronkalk verbrannt lieferten

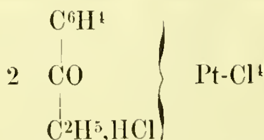
0,2807 Grm. Ammonium-Platinchlorid, woraus sich 0,017595 Grm. Stickstoff berechnen.

Für die empirische Formel



pCt.	berechnet	gefunden α	gefunden β
Cl	19,13	19,01	–
N	7,5	—	7,5

Das Platinsalz des Salzsäure-Amidopropiophenons



erhält man durch Auflösen der Salzsäureverbindung in wenig rauchender Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid.

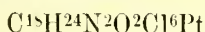
Dasselbe erscheint nach blossem Trocknen unter einem Exsiccator, worin sich Schwefelsäure und Stückchen von Natronhydrat befinden, als eine schön krystallisirte Verbindung von gelber Farbe.

Um das Platinsalz von überschüssigem Platinchlorid zu befreien, genügt es, dasselbe mit wenig wasserfreiem alkoholhaltigen Aether (ca. auf ein Vol. Alkohol 3 Vol. Aether) auszuwaschen.

Von der so erhaltenen Platinverbindung des Salzsäure-Amidopropiophenons wurde eine Platinbestimmung ausgeführt, welche das folgende Resultat ergab:

0,2011 Grm. bei 100⁰ getrocknet und gewogen, wurden geglüht und ergaben nach dem Glühen 0,0559 Grm. Platin, woraus sich 27,80 pCt. Platin berechnen.

Für die empirische Formel



$$C^{18}H^{24}N^{2}O^{2}Cl^{6}Pt$$

pCt.	berechnet	gefunden
Platin	27,74	27,80

Es sei hier erwähnt, dass ich, da bei der ersten Probedarstellung des Salzsäure-Amidopropiophenons wahrscheinlich infolge zu stark saurer Lösung kein weiterer Niederschlag auf Zuleitung von Schwefelwasserstoff mehr bemerkt wurde, noch vorhandenes Chlorzinn mit dem Salzsäure-Amidopropiophenon zusammen abgedampft habe. Nach dem Erkalten der abgedampften Flüssigkeit scheiden sich wohl ausgebildete Krystalle aus, die wahrscheinlich aus dem Doppelsalz von Chlorzinn und Salzsäure-Amidopropiophenon bestehen.

Leider aber habe ich davon nichts reservirt, um diese Krystalle untersuchen zu können, sondern liess weiter Schwefelwasserstoff auf ihre Lösung einwirken, um den reinen salzsauren Amidokörper zu gewinnen. Die Krystalle waren in Wasser leicht löslich.

Um aus dem Salzsäure-Amidopropiophenon die reine Base zu erhalten, wurde dasselbe mit einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Natron behandelt. Die Base wird dadurch ausgefällt und wurde von Natriumchlorid und über-

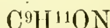
schüssigem kohlensauren Natron durch Schütteln mit Aether, worin sich das Amidopropiophenon leicht löst, getrennt und die beiden Flüssigkeiten mittelst eines Scheidetrichters geschieden. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Amidopropiophenon als eine syrupartige Flüssigkeit.

Von der so erhaltenen Base wurden Analysen ausgeführt mit folgenden Resultaten:

1) 0,2994 Grm. in einem gewogenen Schiffchen über Kupferoxyd in einem Luft- und Sauerstoffstrome mit Vorlegen einer Kupferspirale verbrannt lieferten
   0,7967 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,21728 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1978 Grm. Wasser, woraus sich 0,02197 Grm. Wasserstoff berechnen.

2) 0,2642 Grm. lieferten
   0,7029 Grm. Kohlensäure, woraus sich 0,1917 Grm. Kohlenstoff berechnen. 0,1745 Grm. Wasser, woraus sich 0,01938 Grm. Wasserstoff berechnen.

Für die empirische Formel



$C^9H^{11}ON$

	pCt. berechnet	gefunden I	gefunden II
C	72,48	72,57	72,55
H	7,38	7,33	7,33

Das Amidopropiophenon bildet eine dicke, ölige, in Wasser unlösliche, leicht in Alkohol und in Aether lösliche, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit, die sich ohne Zersetzung nicht destilliren lässt. Aus diesem Grunde mussten die Analysen der Substanz auch mit dem Rückstand ausgeführt werden, der beim Verdunsten der wasserfreien ätherischen Lösung hinterblieb. Die erhaltenen analytischen Resultate sind jedoch so zutreffend, dass sie in Verbindung mit den Analysen des salzsauren Salzes und der Platinverbindung hinreichende Gewähr für die Richtigkeit der aufgestellten Formel bieten.

Durch diese Untersuchung glaube ich die folgenden positiven Resultate experimentell erwiesen zu haben:

I. Die Umwandlung des Cyanäthyls in Propionsäure geschieht vortheilhafter mit alkoholischem Kalihydrat als mit Schwefelsäure.

II. Die Darstellung des Propiophenons gelingt am besten durch Destillation der betreffenden Kalksalze.

III. Das Propiophenon geht durch nascirenden Wasserstoff in den secundären Propyl-Benzol-Alkohol über, giebt aber dabei, wenn überhaupt, nur sehr wenig Pinakon.

IV. Mit rauchender Salpetersäure liefert das Propiophenon vorwiegend ein leicht krystallisirendes Mononitro-Derivat.

V. Aus dem Nitropropiophenon entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure der entsprechende Amidokörper, welch letzterer

VI. mit HCl ein krystallisirbares salzsaures Salz, und dieses mit Platinchlorid eine ebenfalls krystallisirte Platinverbindung giebt.
